

明細書

結晶粒が微細化された銅基合金鑄物

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶融固化後に結晶粒が微細化している銅基合金鑄物、特にCu-Zn-Si系の銅基合金鑄物に関する。

【背景技術】

【0002】

銅基合金は、一般の金属材料と同様、結晶粒の微細化によって耐力が向上することほ知られており、その強度は、ホールペッチの法則に基づくと、結晶粒径の逆数の1/2乗に比例して向上すると言われている。

【0003】

銅基合金の結晶粒径が微細化する基本形態として、(A)銅基合金の溶融固化時に結晶粒が微細化する場合と、(B)溶融固化後の銅合金(インゴット、スラブ等の鑄塊、ダイキャスト等の鑄造品、溶融鍛造品等)に圧延等の変形加工又は加熱処理を施すことにより、歪エネルギー等の蓄積エネルギーが駆動力となって結晶粒が微細化する場合がある。

(A)(B)の各場合とも、Zrは、結晶粒の微細化に有効に作用する元素として知られている。

しかしながら、(A)の場合、溶融固化段階におけるZrの結晶粒微細化作用は、他の元素及びそれらの含有量による影響を大きく受けるため、所望レベルの結晶粒微細化が達成されていないのが実情である。

このため、一般的には、(B)の手法が広く用いられており、溶融固化後の鑄塊、鑄造品等に熱処理を施し、さらに歪を与えることにより、結晶粒の微細化を図ることが行われている。

【特許文献1】 特公昭38-20467号公報

【特許文献2】 特開2004-100041号公報

【0004】

特公昭38-20467号は、Zr、P、Niを含む銅合金に溶体化処理を行

ない、次に75%冷間加工を施した後の平均結晶粒径を調べたもので、Zrを含有しないときの280 μ mから、170 μ m(Zr:0.05%含有)、50 μ m(Zr:0.13%含有)、28 μ m(Zr:0.22%含有)、6 μ m(Zr:0.89%含有)の如く、Zrの含有量の増加に比例して微細化されることを記載している。なお、この公報では、Zrの含有過多による悪影響を回避するために、Zrの含有量としては、0.05~0.3%が提案されている。

また、特開2004-233952を参照すると、0.15~0.5%のZrが添加されたCu合金を、鑄造後、溶体化処理及び歪付加のための変形加工を施すと、平均結晶粒径は、約20 μ m以下のレベルにまで微細化されることが開示されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、前記(B)の手法のように、結晶粒径を微細化させるために、鑄造後にこれら処理及び加工を行なうことは、コスト高を招く。また、鑄物製品の形状によっては、歪付加のための変形加工を施すことができないものもある。

【0006】

このため、結晶粒は、前記(A)の手法により、銅基合金が溶融固化した時点で微細化されていることが好ましい。

ところが、(A)の手法の場合、前述したように、溶融固化段階でのZrは、他の元素及びそれらの含有量による影響を大きく受けるため、Zrの含有量を増やしたとしても、その増量に対応した結晶粒微細化効果を得られるとは限らない。また、Zrは、酸素との親和力が非常に強いため、Zrを大気溶解で添加すると、酸化物となり易く、歩留まりが非常に悪い。このため、鑄造後の製品に含まれる量はたとえ僅かな量であっても、鑄込み段階では、相当量の原料を投入する必要がある。

一方、溶解中での酸化物の生成量があまり多くなると、鑄込み時に酸化物が巻き込まれ易くなり、鑄造欠陥を生じる虞れがある。酸化物の生成を回避するために、真空中又は不活性ガス雰囲気中で溶解、鑄造を行なうことは可能であるが、

コスト高を招く。

また、Zrは高価な元素であるから、経済的観点より、添加量はできるだけ少なく抑えることが好ましい。

このため、Zrの含有量をできるだけ少なくすると共に、鑄造工程の溶融固化後の段階で、平均結晶粒径が微細化された銅基合金鑄物が要請されている。

【0007】

また、Cu-Zn-Si系の銅基合金の場合、Siは機械的特性等の向上に寄与するが、一方では、溶融固化時に割れやざく巣が発生し易くなり、引け巣が大きく、ブローホール等の鑄物欠陥が発生し易くなる問題があった。この主な原因は、Siの含有量が多くなるにつれて、液相線温度と固相線温度の凝固温度範囲が広くなり、また熱伝導性が悪くなることによる。また、従来のCu-Zn-Si系の銅基合金の凝固組織を観察すると、デンドライトが樹枝状に生成されており、このデンドライトのアームが、発生する気泡を大気中に開放され難くし、ブローホールの残留の原因、局所的な大きな引け巣の発生の原因になっている。

本発明者は、溶融固化過程で結晶粒が微細化されれば、最終の凝固段階で発生する収縮応力は小さくなって、固相間に働く応力が分散されるため、割れやざく巣が発生し難くなり、また、デンドライトのアームが分断されて、気泡は大気中に開放され易くなり、引け巣も滑らかに行われるため、鑄造欠陥のない鑄物が得られることを見出した。

【0008】

それゆえ、本発明の目的は、溶融固化過程で結晶粒径が微細化された銅基合金を提供することであり、より具体的には、溶融固化後の平均結晶粒径が約 $\pm 0.0 \mu\text{m}$ 以下にまで微細化されたCu-Zn-Si系銅基合金鑄物を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明に係る第1の銅基合金鑄物は、質量%で、Cu: 69~88%、Si: 2~5%、Zr: 0.0005~0.04%、P: 0.01~0.25%を含有すると共に、60主Cu-3.5XS i-3XP主71を

満足し、残部がZn及び不可避の不純物からなり、溶融固化後の平均結晶粒径が約 $1.00\mu\text{m}$ 以下であって、相組織は、Q相、K相及び α 相の面積率が合計で80%以上である。

【0010】

本発明に係る第2の銅基合金鑄物は、第1の銅基合金鑄物の組成に、結晶粒微細化元素として、Mg：0.001～0.2%、B：0.003～0.1%、C：0.0002～0.01%、Ti：0.001～0.9%及び希土類元素：0.01～0.3%からなる群から選択される少なくとも1種をさらに含有したもので、ここで、Mg及びBからなる群を[i]、C、Ti及び希土類元素からなる群を[ii]としたとき、 $60\pm\text{Cu}-3.5\text{XSi}-3\text{XP}-0.5\text{X}[i]+0.5\text{X}[ii]\pm 71$ を満足するようにしている。

【0011】

本発明に係る第3の銅基合金鑄物は、第 \pm の銅基合金鑄物の組成に、強度及び耐摩耗性向上元素として、Al：0.02～ $\pm.5\%$ 、Mn：0.2～4.0%及びCr：0.01～0.2%からなる群から選択される少なくとも \pm 種をさらに含有したもので、 $60\pm\text{Cu}-3.5\text{XSi}-3\text{XP}-1.8\text{XAl}+a\text{XMn}+0.5\text{Cr}\pm 71$ （但し、Mnが0.5%以上で、且つ $0.2\text{XSi}\pm\text{Mn}\pm 2.0\text{XSi}$ のときは $a=2$ であり、それ以外のときは $a=0.5$ ）を満足するようにしている。

【0012】

本発明に係る第4の銅基合金鑄物は、第2の銅基合金鑄物の組成に、強度及び耐摩耗性向上元素として、Al：0.02～1.5%、Mn：0.2～4.0%及びCr：0.01～0.2%からなる群から選択される少なくとも1種をさらに含有したもので、 $60\pm\text{Cu}-3.5\text{XSi}-3\text{XP}-0.5\text{X}[i]+0.5\text{X}[ii]-1.8\text{XAl}+a\text{XMn}+0.5\text{Cr}\pm 71$ （但し、Mnが0.5%以上で、且つ 0.2XSi まMnま 2.0XSi のときは $a=2$ であり、それ以外のときは $a=0.5$ ）を満足するようにしている。

【0013】

本発明に係る第 \pm 乃至第4の銅基合金鑄物は、所望により、耐食性向上元素として、Sn：0.1～2.5%、Sb：0.02～0.25%及びAs：0.02～0.

2.5%からなる群から選択される少なくとも1種と、切削性向上元素として、Pb: 0.004 ~ 0.45%、Bi: 0.004 ~ 0.45%、Se: 0.03 ~ 0.45%及びTe: 0.01 ~ 0.45%からなる群から選択される少なくとも1種をさらに含有することができる。

【0014】

なお、この明細書の申で使用する「熔融固化後の平均結晶粒径」という語は、所定成分の銅基合金を熔融固化させた後、圧延等の変形加工又は加熱処理が一切施されていない状態で測定された平均結晶粒径を意味する。

【0015】

【発明の効果】

本発明の銅基合金鋳物は、前述の成分組成と相組織を有しており、熔融固化後の平均結晶粒径は約100μm以下に微細化されている。

熔融固化段階で結晶粒が微細化されるため、凝固の際の収縮に耐えることができ、鑄造割れの発生を少なくすることができる。また、凝固の過程で発生するホール、ポロシティーについても、外部へ抜け易いため、ざく巣、引け巣等の鑄造欠陥のない健全な鋳物を作ることができる。

また、凝固の過程で晶出するデンドライトは、鑄造組織特有の典型的な樹枝状の形態ではなく、アームが分断された形態、好ましくは、円形、楕円形、多角形、十字形の如き形態である。このため、溶湯の流動性が向上し、薄肉で複雑な形状のモールドの場合でも、その隅々にまで溶湯を行き渡らせることができる。

結晶粒が微細化された鋳物は、耐力その他の機械的性質、耐食性、切削性等にもすぐれるので、バルブ、継手、混合栓、給水栓金具等のように、複雑な形状を有するアズキキャスト製品に対して特に有効である。

【図面の簡単な説明】

【0016】

図1は、発明例の供試材No. 9の相組織を示す顕微鏡写真(350倍)である。

図2は、比較例の供試材No. 103の相組織を示す顕微鏡写真(350倍)である。

図3は、発明例の供試材No. 9の横断面金属組織のマタロ写真と顕微鏡写真(75倍)である。

図4は、発明例の供試材No. 10の横断面金属組織のマクロ写真と顕微鏡写真(75倍)である。

図5は、発明例の供試材No. 6の横断面金属組織のマクロ写真と顕微鏡写真(75倍)である。

図6は、比較例の供試材No. 112の横断面金属組織のマクロ写真と顕微鏡写真(75倍)である。

図7は、比較例の供試材No. 110の横断面金属組織のマクロ写真と顕微鏡写真(75倍)である。

図8は、比較例の供試材No. 103の横断面金属組織のマクロ写真と顕微鏡写真(75倍)である。

図9Aは、64基Cu-3.5XS i-3XP主67の範囲内で、Zrの含有量と平均結晶粒径の関係を示すグラフである。

図9Bは、図9AのZr含有量に対数目盛で表したグラフである。

図10は、発明例の供試材No. 8のデンドライトの形態を示す顕微鏡写真(75倍)である。

図11は、比較例の供試材No. 115のデンドライトの形態を示す顕微鏡写真(75倍)である。

図12は、比較例の供試材No. 110のデンドライトの形態を示す顕微鏡写真(75倍)である。

図13A乃至図13Cは、ターターテストにおける最終凝固部を模式的に示した図で、図13Aは「良」、図13Cは「不良」と評価されるもので、図13Bは、その中間である。

図14A乃至図14Cは、発明例の供試材No. 9の内面要部の断面図であり、図14Aは肉眼観察の写真、図14Bは3.5倍、図14Cは18倍の拡大写真である。

図15A乃至図15Cは、比較例の供試材No. 109の内面要部の断面図であり、図15Aは肉眼観察の写真、図15Bは3.5倍、図15Cは18倍の拡大写真である。

【0017】

【発明を実施するための最良の形態】

まず、以下において、本発明の銅基合金鋳物を構成する各合金成分の限定理由及び該成分の関係式について説明する。

以下の記載において、合金成分の「%」は、全て質量%である。

また、上記関係式については、次のとおり、式(1)～式(4)とする。

式(1) : $\text{Cu}-3.5\text{XSi}-3\text{XP}$

式(2) : $\text{Cu}-3.5\text{XSi}-3\text{XP}-0.5\text{X}[\text{i}]+0.5\text{X}[\text{ii}]$

式(3) : $\text{Cu}-3.5\text{XSi}-3\text{XP}-1.8\text{XAl}+a\text{XMn}+0.5\text{XCr}$

式(4) : $\text{Cu}-3.5\text{XSi}-3\text{XP}-0.5\text{X}[\text{i}]+0.5\text{X}[\text{ii}]-1.8\text{XAl}+a\text{XMn}+0.5\text{XCr}$

【0018】

本発明に係る第Ⅱの銅基合金鋳物は、Cu : 69～88%、Si : 2～5%、Zr : 0.0005～0.04%、P : 0.01～0.25%を含有し、残部Zn及び不可避の不純物からなる。

【0019】

Cu : 69～88%

Cuは合金の主要元素である。ZrとPを添加してもすべての銅合金において鋳物の結晶粒が微細化されるわけでもない。本発明者は、後述の如く、Si、Pの含有量と所定の関係性を有するときに、Zrの微量添加によって、顕著な結晶粒微細化向上効果を達成できることを見出した。

なお、工業用材料としての機械的特性、耐食性等の諸特性を確保するために、Cuは、69%以上含有させる。一方、88%を越えて含有すると、結晶粒微細化作用が損なわれる。このため、上限は88%とし、70～84%が好ましく、71～79.5%がより好ましく、72～79%が最も好ましい。

【0020】

Si : 2～5%

Siは、Zr、P、Cu及びZnと共に含有させると、合金の積層欠陥エネルギーを下げ、顕著な結晶粒微細化効果を発揮する元素である。その添加量は2%以上で効果を発揮する。しかし、5%を超えるとCu、Znと共に添加してもその微細化作用は飽和するか、逆に低下する傾向にあり、さらには延性の低下をきたす。また、熱伝

導性が低下し、凝固温度範囲が広くなって、鑄造性が悪くなる。また、S i には溶湯の流動性を向上させ、溶湯の酸化を防ぎ、融点を下げる作用がある。また、耐食性、特に耐脱亜鉛腐食性及び耐応力腐食割れ性を向上させる作用がある。さらには、被削性の向上と、引張り強さ、耐力、衝撃強さ、疲労強度などの機械的強度の向上に寄与する。それらの作用が、鑄物の結晶粒の微細化について相乗効果を生み出す。それらの効果を発揮するには、S i の含有量は、2.2 ~4.8 %が好ましく、2.5 % ~4.5 %がさらに好ましく、2.7 ~3.7 %が最も好ましい。

【0021】

Z r : 0.0005 ~0.04 %

Z r は、鑄物の結晶粒を微細化させるために重要な元素である。後記するように、Cu、S i 及びPの含有量が所定の関係にあるとき、0.0005 %以上ですぐれた結晶粒微細化効果を発揮し、0.0008 %以上がさらに好ましく、0.0010 %以上が最も好ましく、その効果は、0.0095 %の含有でほぼ飽和する。

一方、Z r は、酸素および硫黄との親和力が非常に強く、通常銅合金鑄物が大気下で、リサイクル材およびスクラップ材を用いて製造されることが多いことに鑑みると、Z r を目的とする狭い組成範囲に添加することが困難であり、ある程度過剰に加えなければならない。一方、Cu-Zn-S i 系銅基合金において、Z r が0.05 %以上含まれると、溶融固化段階での結晶粒微細化作用は却って低下することもわかった。そこで、Z r の上限を0.04 %に規定する。なお、Z r は、その含有量が増すにつれて、鑄物内に酸化ジルコニウムが形成され易く、健全な鑄物が得られ難くなる。さらにZ r は高価な金属であるので、多量の使用は経済的にも不利である。従って、0.0290 %以下が好ましく、0.0190 %がより好ましく、前記のとおり、効果が飽和する0.0095 %が最も好ましい。即ち、Z r の結晶粒微細化作用の他にこれらの影響についても考慮すると、Z r の含有量は、0.0010 ~0.0095 %が最も好ましい。

【0022】

P : 0.01 ~0.25 %

P は、Z r と同様、鑄物の結晶粒を微細化させるために重要な元素である。Z r の存在下で、すぐれた結晶粒微細化作用を発揮する。また、溶湯の流動性を高めて、

後述のK、P、B相をより微細に分散析出させる働きがあり、耐食性を向上させる効果がある。その作用は、0.01%の含有で効果を発揮する。しかし、含有量があまり多くなると、低融点の金属間化合物を形成し、脆くなる。このため、鋳物製造上の容易性も考慮し、上限は0.25%に規定する。なお、Zrの添加量との配合比およびマトリックスのCu、Zn、Siの配合量または配合比にもよるが、0.02~0.20%が好ましく、0.03~0.16%がより好ましく、0.04~0.12%が最も好ましい。

【0023】

Zn：残部

Znは、Cu、Siと共に、本発明の銅基合金鋳物を構成する主要元素であり、合金の積層欠陥エネルギーを下げ、鋳物の結晶粒微細化作用、溶湯の流動性向上及び融点低下作用、Zrの酸化損失の防止作用、耐食性向上作用、被削性向上作用を有する他、引張強さ、耐力、衝撃強さ、疲労強度などの機械的強度を向上させる働きがある。このため、Znを、前述の各構成元素の残部と規定する。

【0024】

なお、本発明の銅基合金鋳物の構成元素中、Cu、Si及びPについては、夫々の上記各規定に加えて、関係式(1)： $Cu - 3.5 \times Si - 3 \times P$ の値が60~71を満たすように調整する必要がある。

この関係式は、溶融固化後の結晶粒の測定結果に基づいて実験的に求められたものであり、銅基合金鋳物が、平均結晶粒径約 $\pm 0.05\mu m$ 以下に微細化されるための条件として規定される。この関係式(1)の意義については、後で詳しく説明するが、その値は、62.5~68.5が好ましく、64~67が最も好ましい。

【0025】

また、本発明の銅基合金鋳物は、所望の結晶粒微細化作用を達成する上で、P、Zr及びSiについては、PとZr、SiとZr、SiとPの間で、夫々、 P/Zr が0.8~250、 Si/Zr が80~6000、 Si/P が12~220の関係を満たすことが好ましい。

P/Zr についてほ、1.5~150が好ましく、2~100がより好ましく、4~50が最も好ましい。 Si/Zr についてほ、100~5000が好ましく、

1 2 0 ~ 3 5 0 0 がより好ましく、3 0 0 ~ 1 5 0 0 が最も好ましい。S i / P については、1 6 ~ 1 6 0 がより好ましく、2 0 ~ 1 2 0 がさらに好ましく、2 5 ~ 8 0 が最も好ましい。

なお、Z r は、C u、Z n、S i、P、P / Z r、S i / Z r、S i / P、関係式 (1) 及び相組織が請求の範囲にあることを前提に、特に、P との共添加によって、熔融固化材の積層欠陥密度を高くする機能を有し、結晶成長よりはるかに結晶核生成が上回り、熔融固化材、具体的には鋳物の結晶粒の超微細化が実現する。

【 0 0 2 6 】

本発明に係る第 2 の銅基合金鋳物は、結晶粒の微細化を促進する元素として、前記第 1 の銅基合金鋳物の上記構成元素に、M g : 0. 0 0 1 ~ 0. 2 %、B : 0. 0 0 3 ~ 0. 1 %、C : 0. 0 0 0 2 ~ 0. 0 1 %、T i : 0. 0 0 1 ~ 0. 2 % 及び希土類元素 : 0. 0 1 ~ 0. 3 % からなる群から選択される少なくとも 1 種をさらに含有することができる。

【 0 0 2 7 】

M g は、不良製品、廃棄製品、電線屑、プレス銅合金屑、切屑、工程で発生する湯道、押湯、堰、端材などの屑等のリサイクル材やストラップから混入する硫黄および酸素によって消費される Z r のロスを大幅に少なくし、かつ硫化ロス、酸化ロスだけでなく、溶湯中に硫化物、酸化物の形態で存在することにより、微細化に寄与しない Z r の生成を避けるために必要であり、結果的に結晶粒の微細化作用に寄与する。すなわち、Z r の添加直前に M g を添加することにより、M g S、M g O の形態で溶湯中の硫黄、酸素を少なくし、Z r を活用させるために好ましい元素である。このため、M g は少なくとも 0. 0 0 1 % 含有させることが好ましい。

B、C、T i 及び希土類元素は、結晶粒微細化作用を有するので、その効果を有効に発揮させるために、少なくとも、B は 0. 0 0 3 %、C は 0. 0 0 0 2 %、T i は 0. 0 0 1 %、希土類元素は 0. 0 1 % を夫々含有させることが好ましい。なお、希土類元素 (R E M) とは、S c、Y の他に、L a、C e 等を含む 1 4 種類のランタノイド元素を意味する。

一方、M g、B、C、T i 及び希土類元素は、あまり多く添加してもその効果は飽和し、また却って合金の湯流れ性を阻害する。このため、これら元素の上限

について、Mg は 0.2%、B は 0.1%、C は 0.01%、Ti は 0.2%、希土類元素は 0.3% に夫々規定する。

また、これらの元素は、Zr の結晶粒微細化作用に関連し、前記第 1 の銅基合金鑄物の関係式(1) C 影響を及ぼす。そこで、Mg、B、C、Ti 及び希土類元素の各作用を考慮し、Mg 及び B からなる群を [i]、C、Ti 及び希土類元素からなる群を [i i] としたとき、関係式(2) : $Cu - 3.5 \times Si - 3 \times P - 0.5 \times [i] + 0.5 \times [i i]$ の値が 60 ~ 71 を満足するように調整する。

【0028】

本発明に係る第 3 の銅基合金鑄物は、前記第 1 の銅基合金鑄物の強度及び耐摩耗性をさらに高めるために、第 1 の銅基合金鑄物の組成に、Al : 0.02 ~ 1.5%、Mn : 0.2 ~ 4.0% 及び Cr : 0.01 ~ 0.2% からなる群から選択される少なくとも 1 種をさらに含有することができる。

これら成分を含むことにより、結晶粒が微細化された合金は、強度及び耐摩耗性がさらにすぐれたものとなる。

【0029】

Al はマトリックスを強化することにより、強度と耐摩耗性を向上させる。このため、少なくとも 0.02% 以上、好ましくは 0.1% 以上含有させることが望ましい。しかし、含有量があまり多くなると伸びが低下する。このため、上限は 1.5% とする。

Mn は、Si と結合して Mn-Si の金属間化合物を形成し、耐摩耗性の向上に寄与する。このため、少なくとも 0.2% 以上、好ましくは 0.5% 以上含有させることが好ましい。しかし、4.0% を越えて含有しても、その効果は飽和するだけでなく、却って溶湯の流動性を低下させ、Mn-Si の金属間化合物の形成により、微細化に有効な Si が消費される。このため、Mn の上限は、4.0% に規定する。なお、3.5% 以下にすることが好ましい。

なお、微細化に有効な Si の消費を抑えるために、Si の含有量は、 $2.3 + 1/3 Mn \leq Si \leq 3.5 + 1/3 Mn$ を関係を満たすことが好ましく、 $2.6 + 1/3 Mn \leq Si \leq 3.4 + 1/3 Mn$ の関係を満たすことがより好ましい。

Cr は、一部はマトリックスに固溶し、又一部は Si と微細な金属間化合物を

形成して、耐摩耗性を向上させる。このため、0.01%以上含有させることが好ましい。しかし、含有量があまり多くなると、Cr-Si化合物が粗大化して、その効果が飽和する。このため、上限は0.2%に規定する。

また、Al、Mn及びCrは、Zrの結晶粒微細化作用に関連し、前記第1の銅基合金鑄物の関係式(1)に影響を及ぼす。そこで、Al、Mn及びCrの作用を考慮し、関係式(3)： $Cu - 3.5 \times Si - 3 \times P - 1.8 \times Al + a \times Mn + 0.5 \times Cr$ の値が60～71を満足するように調整する。但し、Mnが0.5%以上で、且つ $0.2 \times Si \leq Mn \leq 2.0 \times Si$ のときは $a = 2$ であり、それ以外のときは $a = 0.5$ である。

【0030】

本発明に係る第4の銅基合金鑄物は、前記第2の銅基合金鑄物の強度及び耐摩耗性を高めるために、第2の銅基合金鑄物の組成に、Al：0.02～1.5%、Mn：0.2～4.0%及びCr：0.01～0.2%からなる群から選択される少なくとも一種をさらに含有することができる。

前述の如く、これらの元素は、Zrの結晶粒微細化作用に関連し、前記第2の銅基合金関係式(2)に影響を及ぼす。そこで、Al、Mn及びCrの作用を考慮し、関係式(4)： $Cu - 3.5 \times Si - 3 \times P - 0.5 \times [i] + 0.5 \times [ii] - 1.8 \times Al + a \times Mn$ の値が60～71を満足するように調整する。但し、Mnが0.5%以上で、且つ $0.2 \times Si \leq Mn \leq 2.0 \times Si$ のときは $a = 2$ であり、それ以外のときは $a = 0.5$ である。

【0031】

前記第1乃至第4の銅基合金鑄物は、耐食性向上元素として、Sn：0.1～2.5%、Sb：0.02～0.25%及びAs：0.02～0.25%からなる群から選択される少なくとも一種をさらに含有することができる。

これら成分を含むことにより、結晶粒が微細化された合金は、耐食性がさらにすぐれたものとなる。

【0032】

Snは耐エロージョン・コロージョン性、耐海水性を向上させる作用を有する。特にSiとの相乗作用により、腐食性溶液中で、SiとSnリッチの保護皮膜を形成

し、すぐれた耐食性を発揮する。そのためには0.1%以上の添加が好ましい。一方、2.5%を超えると、偏析し易く、低融点金属であることから鑄造割れを起こしやすく、また延性の低下を招くので、上限は2.5%とする。なお、より好ましい範囲は、0.2~0.9%の範囲である。

SbとAsは、耐脱亜鉛腐食性を向上させる作用を有する。そのためには、夫々、0.02%以上含有することが好ましい。しかし、含有量が多くなると、偏析し易く、低融点金属であることから鑄造割れを起こす問題がある。また、延性の低下を招く虞れがある。このため、上限は、夫々、0.25%とする。

【0033】

また、本発明の銅基合金鑄物は、切削性向上元素として、Pb：0.004~0.45%、Bi：0.004~0.45%、Se：0.03~0.45%及びTe：0.01~0.45%からなる群から選択される少なくとも一種をさらに含有することができる。

これら成分を含むことにより、結晶粒が微細化された合金は、切削性がさらにすぐれたものとなる。

【0034】

Pbは0.004%、Biは0.004%、Seは0.03%、Teは0.01%を夫々含有することにより、切削性の向上を図ることができる。

一方、Pb、Bi、Se、Teは人体への悪影響があり、また、Bi、Se、Teは資源的に豊富な元素でないので、これら各元素の上限について、Pbは0.45%、Biは0.45%、Seは0.45%、Teは0.45%に夫々規定する。なお、本発明の鑄物を、飲料水月のバルブ、給水金具等に使用する場合は、これら各元素の上限は0.2%以下にすることが好ましい。

【0035】

本発明の銅基合金鑄物においては、合金の溶製上不可避免地に含まれる不純物元素の含有は許容される。しかし、不純物元素としてのFeとNiについては、含有量が多いと、結晶粒の微細化に有用なZr及びPが、Fe及びNiによって消費され、結晶粒の微細化作用を阻害する不都合がある。そのため、不純物としてFe及び／又はNiが含まれる場合、それらの含有量は、Fe：0.5%以下、N

i : 0.5%以下に規定する。なお、FeとNiの含有量は、0.25%以下が好ましく、Feについては0.15%以下、Niについては0.2%以下がより好ましい。

【0036】

本発明の鋼基合金鑄物の相組織は、 δ 相、 κ 相及び α 相の面積率が合計で80%以上となるように調整され、より好適には、これら3相で100%を占めるように調整される。なお、 κ 相、 α 相は δ 相よりSi濃度が高い相であり、これら3相で100%に達しないときは、残部は、一般的には、 β 相、 δ 相及び ϵ 相のうちの少なくとも1つの相が含まれる。

この δ 相、 κ 相及び β 相の面積率が合計で80%以上でとなる相組織を得るには、鑄込み温度、冷却速度等の鑄造条件を適正化する必要があり、溶融固化後の平均結晶粒径を約 $\pm 0.0\mu\text{m}$ 以下にまで微細化させるのに必要な条件でもある。

【0037】

この相組織は、Pbを添加せずに工業的に満足しうる被削性を具備する為には、 κ + γ 相の占める割合が5~85%であることが好ましい。さらに好ましくは、10~80%である。一方、それら以外の相の占める割合、その他の相の割合が20%を超えると、初晶が δ 相以外の相になり結晶粒微細化が達成できず、また、被削性、耐食性、伸び、衝撃強さが低下する。特に優れた耐脱亜鉛腐食性、伸び及び被削性を確保するためには、 δ 相は10%以下であることが望ましい。

【0038】

また、溶融凝固時の相組織の変態については、前記関係式(1)~(4)とも密接な関連性を有しているので、以下に詳しく説明する。

凝固の過程では、初晶が δ 相であることが望ましい。すなわち、結晶核が生成する中でその固相が δ 相であると微細化が一層促進する。前記式(1)~(4)の値62.5に相当する。さらに、初晶 δ 相の量が20~30%以上であるのが最も好ましく、それが式(1)~(4)の値64に相当する。そして、実際の凝固過程において包晶反応或いは共晶反応に与れば、Cu-Zn-Si系合金の場合、実用上、凝固完了時に少なくとも δ 固相が存在することができるので、それが微細化の条件になり、式(1)~(4)の値62.5に相当する。値62.5からわずかに離れる組成でも平均結晶粒径は大きく

なるが、まだ微細化しており、その最下限が、式(1)～(4)の値60に相当する。

一方、式(1)～(4)の値71は、Znの添加量が少なくなることによって結晶粒超微細化が困難になることと、凝固過程で、実用上の非平衡状態において包晶反応に与れなくなること、及び被削性が損なわれることによる。また、凝固温度範囲が広くなる。凝固温度範囲が広くなると、粒状の固相の合体が生じ易くなり、デンドライトは、結果的に樹枝状に近い形態となる。また、いくら結晶粒を微細化しても、割れ、ざく巣が発生し易くなり、固相の合体により、ブローホール、ひけ巣も多く且つ大きくなる。

最も結晶粒の微細化が達成されるのは、凝固終了時に δ 相以外の相、主にp相、或いはK、 γ 相が晶出あるいは析出すると良い。つまり、多数の初晶 α 相が形成されるが、それらが多くなると結晶粒同志の合体が行われ、結果的に、デンドライトアームが成長したものと同様になる。それを避けるために、 α 相以外の相、 δ 、 γ 、 κ 相が晶出あるいは析出し、存在すると、凝固段階および高温からの冷却段階での結晶粒の成長を抑制し超微細化が実現する。例えば、凝固段階で包晶反応に与るとより結晶粒の超微細化が実現する。そして、凝固段階で、第2相が存在する為には、Q相とのバランスと凝固温度範囲を考慮すると、式(1)～(4)の値は68.5以下が望ましく、67が最も望ましい。

なお、機械的性質等との関係において、延性、衝撃強さ、耐脱亜鉛腐食性、耐応力腐食割れ性、被削性を得るためには、式(1)～(4)の値は、60以上必要であり、より好ましくは62.5以上であり、64以上が最も好ましい。一方、高い強度と耐摩耗性を得て、良好な被削性を得るためには、式(1)～(4)の値は71以下が必要であり、より好ましくは、68.5以下であり、Pbを含まなくとも工業的に満足できる被削性を得るためには、67以下が最も好ましい。

【0039】

δ 相、K相及び γ 相を合計で80%以上含む相組織を有する本発明の銅基合金鋳物は、次の鑄造条件によって得ることができる。

まず、鑄込み温度は、上限が、一般的には、1150℃以下又は液相線温度+250℃以下の温度であり、好ましくは1100℃以下、更に好ましくは1050℃以下で行なう。鑄込み温度の下限は、溶湯がモールドの隅々に充填される限り、特に規定はないが、一般的には、液相線温度直上の900～950℃である。

なお、これらの温度条件は、合金の配合量によって異なることは理解されるべきである。

前述したように、相組織と前記式との間には密接な関係があり、凝固完了直後から500°Cの温度範囲が相変態に最も大きな影響を及ぼす。前記式の値が62.5以下の場合、250°C/秒以上の平均冷却速度で冷却すると、 α 相、 κ 相及び γ 相を合計で80%以上含む相組織を得ることが困難となる。前記式の値が62.5以下の合金の場合、100°C/秒以下の速度で冷却することが好ましい。一方、 δ 相、 κ 相及び γ 相を合計で80%以上有していても、前記式の値が68.5以上の合金の場合、700~800°Cの温度範囲において、0.5°C/秒以下の平均冷却速度で冷却すると、 κ 相と γ 相の析出が妨げられ、 α 相の粒成長が起こり、結晶粒径の微細化を達成することが困難になることがある。このため、前記式の値が68.5以上の合金の場合、少なくとも700~800°Cの温度域を1°C/分以上の速度で冷却することが好ましい。

なお、本発明合金は、鋳物を微細化する一般的な方法、手段、すなわち、鋳込み温度を低くする、冷却速度を速くする、凝固過程で攪拌する等の処置を行なうことによって、結晶粒がより微細化することは言うまでもない。

【0040】

なお、この明細書の申で使用される「鋳物」という語は、完全に、又は一部が溶解して凝固した物を意味し、圧延や押出用のインゴット、スラブ、ビレットを始め、例えば、砂型鋳物、金型鋳物、低圧鋳造鋳物、ダイキャスト、ロストワックス、セミソリッド鋳造（例えば、チタソーキャスティング、レオキャスティング）、スクイズ、遠心鋳造、連続鋳造鋳物（例えば、横型連続鋳造、溶射、肉盛やアップワード、アップキャストで作られた棒材、中空棒材、異形棒材、異形中空棒材、コイル材、線材等）、溶融鍛造（直接鍛造）、溶射、肉盛、ライニング、オーバーレイによる鋳物を挙げることができる。さらに、溶接についても、母材の一部を溶かし、凝固させて、繋ぎ合わせるものであるから、広義において、鋳物に含まれるものと理解されるべきである。

【実施例】

【0041】

表 1 ～表 3 に示す組成の合金材料を電気炉で溶解し、金型に鋳込んで、供試材を得た。鋳込み温度は 1 0 0 0℃、金型の予熱温度は 2 0 0℃、得られた供試材は、直径 4 0mm、長さ 2 8 0mm の円柱状である。

得られた全ての供試材について、相組織を構成する各相の面積率を測定した。また、円柱状の供試材を、底面から軸心方向約 1 0 0mm の位置で、底面と平行に切断し、切断面の円中心から約 1 0mm 離れた位置で平均結晶粒径を測定した。測定は、J I S H 0 5 0 1 の伸銅品結晶粒度試験の比較法に基づいて行ない、切断面を硝酸でエッチングした後、約 0.5 mm 以上の結晶粒径は肉眼又は倍率 5 倍の拡大鏡を用いて観察し、約 0.5 mm よりも小さな結晶粒径については、過酸化水素とアンモニア水の混合液でエッチングし、光学顕微鏡で観察した。なお、測定位置は、切断面の軸線から約 1 0mm、底面から約 1 0 0mm 離れた位置である。

これらの測定結果を表 1 ～表 3 に併せて示している。なお、表 1 及び表 2 に示される供試材 No. 1 ～No. 4 4 は本発明の実施例、表 3 に示される供試材 No. 1 0 1 ～No. 1 2 2 は比較例である。なお、比較例中、太字で示すデータは、本発明の銅基合金鋳物で規定する条件から逸脱していることを表している。

【 0 0 4 2 】

【表 1】

No.	合金化学成分 (残部 Zn 及び不可避の不純物) (mass%)										P/Zr	Si/Zr	Si/P	関係式 *		相組織		平均結晶粒径 (μm)
	Cu	Si	Zr	P	Mg, B, C, Ti, REM	Al, Mn, Cr	Sn, Sb, As	Pb, Bi, Se, Te	種類	値				$\alpha + \kappa + \gamma$	その他			
1	71.0	2.93	0.0150	0.10	----	----	----	----	----	6.7	195	29	(1)	60.4	85	15	100	
2	74.2	3.73	0.0160	0.10	----	----	----	----	----	6.3	495	78	(1)	60.8	85	15	90	
3	70.3	2.50	0.0120	0.12	----	----	----	----	----	10.0	208	21	(1)	61.2	90	10	80	
4	72.0	2.54	0.0155	0.07	----	----	----	----	----	4.5	164	36	(1)	62.9	95	5	65	
5	74.7	3.50	0.0180	0.09	----	----	----	----	----	5.0	194	39	(1)	63.9	100	0	30	
6	75.3	2.98	0.0007	0.09	----	----	----	----	----	129	4257	33	(1)	64.6	100	0	85	
7	75.8	3.10	0.0190	0.08	----	----	----	----	----	4.2	163	39	(1)	64.7	100	0	30	
8	75.9	3.08	0.0053	0.06	----	----	----	----	----	11.3	581	51	(1)	64.9	100	0	25	
9	75.8	3.00	0.0100	0.10	----	----	----	----	----	10	300	30	(1)	65.0	100	0	15	
10	76.1	3.10	0.0290	0.07	----	----	----	----	----	2.4	107	44	(1)	65.0	100	0	35	
11	76.2	3.10	0.0017	0.07	----	----	----	----	----	58	2583	44	(1)	65.1	100	0	50	
12	76.3	3.09	0.0185	0.07	----	----	----	----	----	3.8	167	44	(1)	65.3	100	0	25	
13	76.1	3.00	0.0038	0.13	----	----	----	----	----	3.4	79	23	(1)	65.2	100	0	80	
14	76.6	3.07	0.0040	0.08	----	----	----	----	----	20	768	38	(1)	65.6	100	0	20	
15	81.0	3.80	0.0170	0.06	----	----	----	----	----	3.5	224	63	(1)	67.5	100	0	50	
16	75.8	2.27	0.0280	0.08	----	----	----	----	----	2.9	81	28	(1)	67.6	100	0	65	
17	83.1	4.21	0.0230	0.03	----	----	----	----	----	1.3	183	140	(1)	68.3	100	0	70	
18	79.2	2.76	0.0210	0.16	----	----	----	----	----	7.6	131	17	(1)	69.1	100	0	75	
19	80.2	2.70	0.0230	0.07	----	----	----	----	----	3.0	117	39	(1)	70.5	100	0	80	
20	79.4	2.30	0.0160	0.11	----	----	----	----	----	6.9	144	21	(1)	71.0	100	0	90	
21	76.9	3.20	0.0009	0.08	Mg: 0.004	----	----	----	----	88.9	3556	40	(2)	65.5	100	0	40	
22	75.8	2.98	0.0032	0.07	Mg: 0.11	----	----	----	----	21.9	931	43	(2)	65.2	100	0	20	
23	73.8	2.76	0.0075	0.12	B: 0.011	----	----	----	----	16.0	368	23	(2)	63.8	100	0	20	
24	77.3	3.41	0.0110	0.09	C: 0.001	----	----	----	----	8.2	310	38	(2)	65.1	100	0	15	
25	75.9	3.00	0.0130	0.11	Ti: 0.012	----	----	----	----	8.5	231	27	(2)	65.1	100	0	15	

備考: * 関係式の種類

(1) $\text{Cu} - 3.5 \times \text{Si} - 3 \times \text{P}$ (2) $\text{Cu} - 3.5 \times \text{Si} - 3 \times \text{P} - 0.5 \times [\text{I}] + 0.5 \times [\text{ii}]$ (3) $\text{Cu} - 3.5 \times \text{Si} - 3 \times \text{P} - 1.8 \times \text{Al} + a \times \text{Mn} + 0.5 \times \text{Cr}$ (4) $\text{Cu} - 3.5 \times \text{Si} - 3 \times \text{P} - 0.5 \times [\text{I}] + 0.5 \times [\text{ii}] - 1.8 \times \text{Al} + a \times \text{Mn} + 0.5 \times \text{Cr}$

【 0 0 4 3 】

【表 2】

No.	合金化学成分 (残部 Zn 及び不可避の不純物) (mass%)										P/Zr	Si/Zr	Si/P	関係式 *		相組織		平均結 晶粒径 (μm)
	Cu	Si	Zr	P	Mg, B, C, Ti, REM	Al, Mn, Cr	Sn, Sb, As	Pb, Bi, Se, Te	種類	値				$\alpha+\kappa+\gamma$	その他			
26	76.6	3.12	0.0150	0.08	REM: 0.05				5.3	208	39	(2)	65.4	100	0	20		
27	75.2	3.12	0.0035	0.09	---	Mn: 0.4	---	---	26	891	35	(3)	64.2	100	0	30		
28	70.9	4.53	0.0085	0.17	---	Mn: 3.6	---	---	20	533	27	(3)	61.7	95	5	40		
29	73.3	4.02	0.0120	0.15	---	Al: 0.5 Mn: 2.7	---	---	13	335	27	(3)	63.3	100	0	25		
30	75.3	3.65	0.0160	0.10	---	Al: 0.9 Mn: 0.9			6	228	37	(3)	62.4	100	0	35		
31	75.6	3.13	0.0240	0.10	C: 0.0006	Cr: 0.2	---	---	4	130	31	(4)	64.4	100	0	30		
32	74.9	2.89	0.0035	0.11	---		Sn: 0.15	---	31	826	26	(1)	64.5	100	0	25		
33	78.4	3.12	0.0140	0.08	---	---	Sn: 1.4	---	6	223	39	(1)	67.2	100	0	15		
34	78.8	3.76	0.0035	0.13	---	---	Sb: 0.03	---	37	1074	29	(1)	65.2	100	0	30		
35	76.5	3.11	0.0015	0.03	---	---	As: 0.13	---	20	2073	104	(1)	65.5	100	0	50		
36	76.8	3.12	0.0230	0.08	---	---		Pb: 0.08	3	136	39	(1)	65.7	100	0	30		
37	76.2	3.08	0.0125	0.07	---	---		Bi: 0.06	6	246	44	(1)	65.2	100	0	25		
38	75.6	2.99	0.0180	0.05	---	---		Bi: 0.3 Se: 0.3	3	166	60	(2)	65.0	100	0	25		
39	76.7	3.06	0.0180	0.12	---	---	Sn: 0.6	Pb: 0.015	6	170	28	(1)	65.7	100	0	20		
40	82.3	3.80	0.0150	0.04	---	Al: 1.2	---	Bi: 0.25	3	253	95	(3)	66.7	100	0	25		
41	73.2	3.82	0.0095	0.12	Mg: 0.008	Mn: 1.9	---	Pb: 0.19				(4)	66.3	100	0	20		
42	74.5	3.98	0.0055	0.09	Mg: 0.032	Al: 0.04 Mn: 2.9	Sn: 0.8	---	15	727	44	(4)	66.0	100	0	15		
43	78.8	3.22	0.0110	0.08	---	Al: 1.2	Sb: 0.09		7	293	40	(3)	65.1	100	0	15		
44	74.7	3.50	0.0180	0.09	---	Al: 0.2 Mn: 1.1	---	Pb: 0.15	5	194	39	(3)	64.0	100	0	30		

備考: * 関係式の種類

(1) $\text{Cu} - 3.5 \times \text{Si} - 3 \times \text{P}$ (2) $\text{Cu} - 3.5 \times \text{Si} - 3 \times \text{P} - 0.5 \times [\text{I}] + 0.5 \times [\text{ii}]$ (3) $\text{Cu} - 3.5 \times \text{Si} - 3 \times \text{P} - 1.8 \times \text{Al} + a \times [\text{In}] + 0.5 \times \text{Cr}$ (4) $\text{Cu} - 3.5 \times \text{Si} - 3 \times \text{P} - 0.5 \times [\text{I}] + 0.5 \times [\text{ii}] - 1.8 \times \text{Al} + a \times \text{Mn} + 0.5 \times \text{Cr}$

[0044]

【表 3】

No.	合金化学成分 (残部 Zn 及び不可避免的の不純物) (mass%)										P/Zr	Si/Zr	Si/P	関係式*		相組織 面積率 (%) $\alpha + \kappa + \gamma$	その他	平均結 晶粒径 (μm)
	Cu	Si	Zr	P	Mg, B, C, Ti, REM	Al, Mn, Cr	Sn, Sb, As	Pb, Bi, Se, Te	Fe, Ni	種類				値				
101	70.2	4.45	0.0100	0.08						8.0	445	56	(1)	54.4	60	40	1500	
102	73.0	3.98	0.0150	0.10						6.7	265	40	(1)	58.8	65	35	800	
103	70.3	3.08	0.0310	0.10						3.2	99	31	(1)	59.2	60	40	800	
104	69.3	2.64	0.0170	0.11						6.5	155	24	(1)	59.7	70	30	600	
105	79.5	2.10	0.0030	0.07						23.3	700	30	(1)	71.9	95	5	300	
106	86.0	4.12	0.0290	0.09						3.1	142	46	(1)	71.3	100	0	200	
107	82.5	2.56	0.0120	0.08						6.7	213	32	(1)	73.3	100	0	250	
108	82.7	2.25	0.0055	0.10						4.2	93	22	(1)	74.5	100	0	300	
109	79.8	4.05											(1)	65.6	100	0	2000	
110	76.2	3.12	0.0003	0.09						300	10400	35	(1)	65.0	100	0	500	
111	76.1	3.07	0.0002	0.07						350	15350	44	(1)	65.1	100	0	600	
112	74.7	2.95	0.0500	0.09						1.8	59	33	(1)	64.1	100	0	150	
113	72.8	2.35	0.1500	0.08						0.5	16	29	(1)	65.5	100	0	200	
114	79.3	4.05	0.3000	0.03						0.1	14	135	(1)	66.4	100	0	200	
115	75.6	3.18	0.0050	0.005						1.0	636	64	(1)	64.5	100	0	350	
116	70.2	1.70	0.0060	0.08						13.3	283	21	(1)	64.0	95	5	200	
117	85.8	5.50	0.0110	0.10						9.1	500	55	(1)	66.3	100	10	200	
118	76.6	3.11	0.0180	0.09					Fe:0.55	5.0	173	35	(1)	65.4	100	0	400	
119	75.8	3.05	0.0170	0.09					Ni:0.6	5.3	179	34	(1)	64.9	100	0	600	
120	70.1	2.77	0.0180	0.08						4.4	154	35	(1)	60.2	75	25	500	
121	72.9	3.45	0.0150	0.15						10.0	230	23	(1)	60.4	75	25	400	
122	76.5	3.05	0.08				Sn: 0.6	Pb: 0.015					(2)	65.6	100	0	1500	

備考: * 関係式の種類

(1) $\text{Cu} - 3.5 \times \text{Si} - 3 \times \text{P}$ (2) $\text{Cu} - 3.5 \times \text{Si} - 3 \times \text{P} - 0.5 \times [\text{I}] + 0.5 \times [\text{ii}]$ (3) $\text{Cu} - 3.5 \times \text{Si} - 3 \times \text{P} - 1.8 \times \text{Al} + a \times \text{Mn} + 0.5 \times \text{Cr}$ (4) $\text{Cu} - 3.5 \times \text{Si} - 3 \times \text{P} - 0.5 \times [\text{I}] + 0.5 \times [\text{ii}] - 1.8 \times \text{Al} + a \times \text{Mn} + 0.5 \times \text{Cr}$

【 0 0 4 5 】

まず、相組織について考察する。

発明例No. 1 ~No. 3 及び比較例No. 1 2 0 及びNo. 1 2 1 は、関係式の値がほぼ同じであり、これらの結果を比較検討すると、 δ 相、 κ 相及び γ 相の合計の面積率が多くなるほど、平均結晶粒径は小さくなる傾向を示している。本発明の目標である平均結晶粒径約 $100\mu\text{m}$ 以下の微細化を達成するには、これら3相の合計の面積率を80%以上にすることが必要であることがわかる。

また、発明例No. 9 と比較例No. 1 0 3 について、夫々の相組織を、図1 と図2 に示している。図1 は、 δ 相、 κ 相及び γ 相が合計で100%で、平均結晶粒径が $15\mu\text{m}$ の相組織である。図2 は、 α 相、 κ 相及び γ 相の合計が60%で、 δ 相が存在し、平均結晶粒径が $800\mu\text{m}$ の相組織である。

【 0 0 4 6 】

平均結晶粒径については、表 1 及び表 2 を参照すると明らかなように、Zr の含有量、関係式の値、 δ 、 κ 及び γ 相の合計の面積率が本発明で規定する条件を充足すれば、熔融固化後に、平均結晶粒径が $100\mu\text{m}$ 以下に微細化された鋳物が得られることを示している。

【 0 0 4 7 】

比較例No. 1 0 1 ~No. 1 0 4 は、関係式の値が60より小さく、また前記B3相の合計の面積率が80%より少ない例であり、平均結晶粒径は非常に大きなものとなっている。

比較例No. 1 0 5 ~No. 1 0 8 は、関係式の値が71よりも大きい例であり、その他の条件は本発明の規定の範囲内にあっても、平均結晶粒径は $200\mu\text{m}$ よりも大きくなっている。

比較例No. 1 2 0 及びNo. 1 2 1 は、前記B3相の合計の面積率が80%よりも少ない例であり、関係式の値が本発明で規定の下限値に近いこともあるが、平均結晶粒径の値は $400\mu\text{m}$ よりも大きなものとなっている。

比較例No. 1 0 9 は、Zr とP を含まず、No. 1 1 0 及びNo. 1 1 1 は、Zr の含有量が本発明の規定よりも少ない例である。なお、No. 1 1 0 とNo. 1 1 1 は、Zr の含有量が少ないため、Si/Zr 及びP/Zr の値が本発明の好ましい範囲が

ら逸脱する結果ともなり、平均結晶粒径は非常に大きくなっている。

比較例No. 113 ~No. 115 は、Zr の含有量が本発明の規定よりも多い例であり、Zr の含有量が0.05%を超えると、結晶粒微細化をかえって妨げる結果となることを示している。

なお、関係式の好ましい範囲である64 ~67に含まれる発明例(Cu、Si、Zr、P及び残部Zn)と、比較例No. 110 ~No. 115の平均結晶粒径について、Zrの含有量との関係をプロットしたものを図8A及び図8Bに示す。なお、プロットするに際し、関係式の値をこの範囲に限定したのは、No. 1 ~No. 4及びNo. 15 ~No. 20の如く、これらの範囲を逸脱すると、関係式の値が平均結晶粒径に及ぼす影響が大きいため、その影響を排除して評価するためである。

比較例No. 115 は、Pの含有量が本発明の規定より少ない例である。また、比較例No. 116 とNo. 117 はSiの含有量が本発明の規定を逸脱する例である。これらは、平均結晶粒径は200 μ m以上である。

比較例No. 118 とNo. 119 は、夫々、不純物としてのFeとNiが本発明の規定の範囲を超えると、平均結晶粒径が大きくなることを示している。

【0048】

発明例の供試材No. 8 (平均結晶粒径25 μ m)、比較例の供試材No. 115 (平均結晶粒径350 μ m)、No. 110 (平均結晶粒径500 μ m)について、夫々、固相率が40%、液相率が60%の凝固過程(半溶融状態)から水冷した試料をエッチングした後の金属組織を、夫々、図10 ~図12に示す。

凝固の過程(溶融固化時)で供試材No. 8 は、デンドライトのアームが生じず、円形乃至楕円形の形態であるのに対し、No. 115 とNo. 110のデンドライトは樹枝状の形態である。このように、No. 8 は、結晶核生成が結晶粒成長(デンドライトのアーム成長)を上回り、結晶粒の微細化が達成されたことを示すものである(母地は半溶融状態で液相であった)。

これは、本発明の銅基合金は、特に半溶融(セミソリッド)鑄造に好適であり、固相が粒状であれば、固・液相が金型の隅々まで大きな抵抗を受けることなく行き渡ることを示すものである。

【0049】

結晶粒が微細化された本発明の銅基合金鑄物の鑄造性を評価するために、表4に示す供試材についてターターテスト(Tatur Shrinkage Test)を行ない、内びけ部分の形態及びその近傍におけるポロシティ、ホール、ざく巣等の欠陥の有無を調べた。鑄造性の評価は、図13Aに示す如く、内びけ部分の形態が滑らかで、その最終凝固部においてポロシティ等の欠陥が生じていないものを「良好」、同図Bの如く、内びけ部分が滑らかではなく、その最終凝固部において僅かであるがポロシティ等の欠陥が生じているものを「やや不良」、同図Cに示す如く、内びけ部分の凹凸形状が顕著で、最終凝固部においてポロシティ等の欠陥が明瞭に生じたものを「不良」とした。テスト結果を表4に示す。

【0050】

【表4】

供試材No.	平均結晶粒径	ターターテスト
6	85 μ m	良好
9	15 μ m	良好
102	800 μ m	不良
108	300 μ m	不良
109	2000 μ m	不良
110	500 μ m	やや不良
113	200 μ m	やや不良

【0051】

表4に示されるように、発明例No. 6及びNo. 9は良好な鑄造性を示すのに対し、平均結晶粒径が200 μ m以上になると、鑄造性はやや不良又は不良という結果を示している。

なお、No. 8とNo. 109の試料の観察結果を、夫々、図14と図15に示している。図14B、Cと、図15B、Cの比較から明らかなように、結晶粒が微細化されたNo. 9は鑄造欠陥が殆んど認められないのに対し、No. 109は、内部にまでデンドライトのアームの隙間に、割れ、ざく巣、多数のホールが観察され、引け巣が大きく、最終凝固部の凹凸が大きく、鑄造欠陥が含まれることを示して

いる。

【 0 0 5 2 】

次に、結晶粒が微細化された本発明の銅基合金鋳物の特性を評価するために、供試材No. 8、9、12、29、39、44、122、 ± 10 、 ± 11 及び ± 12 について機械的性質(引張強さ、耐力、伸び、疲労強度)を測定した。

なお、供試材No. 110、111及び112については、さらに750℃に加熱し、押出比9、加工率89%で熱間押出加工を行ない、直径13.3mmの丸棒とした上で、平均結晶粒径と機械的性質を測定した。なお、これら供試材の熱間押出加工後の供試片を、夫々、No. 110a、No. $\pm 11a$ 及びNo. 112aとして示す。

機械的性質の試験は、供試材から、JIS Z 2201に規定する10号試験片を採取し、アムスラー型万能試験機による引張試験を行ない、引張強さ、耐力(0.2%)、伸び及び疲労強度を測定した。試験結果を表5に示す。

【 0 0 5 3 】

[表5]

供試材 No.	平均結晶粒径 (μm)	引張強さ (N/mm^2)	0.2%耐力 (N/mm^2)	伸び (%)	疲労強度 (N/mm^2)
8	25 (溶融固化後)	516	257	42	255
9	15 (溶融固化後)	526	274	42	261
12	25 (溶融固化後)	520	263	40	257
29	25 (溶融固化後)	652	345	24	330
39	20 (溶融固化後)	525	271	30	252
44	30 (溶融固化後)	605	310	26	285
122	1500 (溶融固化後)	388	184	15	159
110	500 (溶融固化後)	436	181	26	169
110a	30 (熱間加工後)	500	254	37	250
111	600 (溶融固化後)	433	174	24	155
111a	30 (熱間加工後)	498	251	36	248
112	150 (溶融固化後)	452	199	30	186
112a	20 (熱間加工後)	524	272	36	258

【 0 0 5 4 】

表 5 を参照すると、結 晶粒が微細化された発 明例 No. 8、9、12、29、39 及び 44 は、比較例 No. 122、110、111 及び 112 よりも機械的性質にすぐれている。なお、No. 28 と No. 44 は、Al、Mn を含むため、他の発 明例よりも機械的性質にさらにすぐれている。

低融点金属 Sn を 0.6% 含 刊 No. 39 と No. 122 を比較すると、機械的性質は、Zr、P 添加による結 晶粒微細化の効果によって強度、特に伸びにおいて著しく改善していることがわかる。

No. 110 ~ No. 112 は、溶融固化後の段階では、結 晶粒径が大きい が、熱間押出加工によって結 晶粒が 30 μ m 以下まで微細化されることを示している。また、熱間押出加工によって結 晶粒が微細化された後の機械的特性は、溶融固化後の発 明例のものとはほぼ同程度かむしろまだ劣っている。これらの結果から、前記の機械的特性は、平均結 晶粒径に依存することは明らかである。従って、溶融固化段階で結 晶粒が微細化された本発 明の銅基合金鑄物は、熱間加工を施さなくても、熱間加工を施したものと同レベルの機械的性質を具備できることがわかる。

【 0 0 5 5 】

表 6 に示す供試材について耐食性(エロージョン・コロージョンテスト、脱亜鉛腐食試験及び応力腐食割れ試験)を調べた。

エロージョン・コロージョンテストは、供試材から切り出した試料に、口径 2 mm のノズルを使用して、30℃ の 3% 食塩水を 11 m/s の流速に当てて、48 時間経過した後の腐食減量を測定した。その結果を表 7 に示す。

脱亜鉛腐食試験は、ISO 6509 に準拠し、供試材から採取した試料を、フェノール樹脂材に埋め込み、試料表面をエミリー紙により 1200 番まで研磨した後、これを純水で超音波洗浄して乾燥した。このようにして得られた腐食試験用試料を、1.0% の塩化第 2 銅 2 水和塩($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)の水溶液(12.7 g/l)中に浸漬し、75℃ で 24 時間保持した後、水溶液中から取り出して、その脱亜鉛腐食深さの最大値(最大脱亜鉛腐食深さ)を測定した。その結果を表 7 に示す。

応力腐食割れ試験は、JIS H3250 に準拠し、供試材から採取した板状の

試料(幅10mm、長さ60mm、厚さ5mm)を、45度のV字状(屈曲部半径5mm)に折曲する(引張残留応力を付加する)と共に、脱脂、乾燥処理を施した上で、12.5%のアンモニア水(アンモニアを等量の純水で薄めたもの)を入れたデシケータ内のアンモニア雰囲気(25℃)中に保持した。以下に述べる所定時間保持(暴露)した後、デシケータから試料を取り出し、10%の硫酸で洗浄した後、試料の割れの有無を拡大鏡(10倍)で観察した。観察結果を表6に示す。表6中、アンモニア雰囲気中での保持時間が2時間経過時点で割れは認められなかったが、8時間経過時に割れが認められたものは「X」、8時間経過時に割れは認められなかったが、24時間経過時に割れが認められたものは「△」、24時間経過時に割れが認められなかったものは「○」で示してある。

【0056】

【表6】

供試材 No.	平均結晶粒径 (μm)	腐食減量 (mg/cm^2)	最大腐食深さ (μm)	耐応力腐食 割れ性
8	25	14.8	10未満	○
9	15	15.2	10未満	○
15	50	14.1	10未満	○
42	15	7.9	10未満	○
33	15	5.6	10未満	○
103	800	29.2	280	X
115	350	18.5	180	△

【0057】

表6を参照すると、結晶粒が微細化された発明例No.8、9、15、42及び33は、比較例No.103及び115よりも耐食性にすぐれている。なお、No.42とNo.33は、耐食性向上元素を含むため、他の発明例よりも、特に腐食減量の点ですぐれている。

【0058】

表7に示す供試材の外周面を、真剣バイト(すくい角： -6° 、ノーズR：0.4

mm)を取り付けた旋盤により、切削速度100m/分、切込み深さ \pm .5mm、送り0.11mm/rev.の条件で切削し、バイトに取り付けた3分力動力計で測定し、切削主分力に換算した。また、切削により生成した切屑を採取し、その形状から被削性の良否を判定した。すなわち、切屑が扇形状片又は半巻き以下の円弧状片に剪断された切屑は最も切屑の処理性が良く、これを◎で示す。微細な針形状の切屑は、処理性は良いが旋盤等の工作機械への障害や作業者の手指に刺さる等の危険があるので、○で示す。一方、切屑が3巻きを超えるような螺旋形状のものは、切削処理性に支障をきたし、また切屑がバイトに絡みついたり、切削表面を損傷させる等の不都合があるので、Xで示す。なお、半巻きを超え、 \pm 巻きに近い円弧形状から3巻き以下の螺旋形状をなす場合、大きなトラブルは生じないものの、切屑の処理性に劣り、連続切削時のバイトへの絡みつき、表面損傷を生じる虞れがあるので、△で示す。

また、表面粗さに関しては、Ryが理論表面粗さに近いのが理想であり、7.5 μ m未満を○で示す。なお、工業的に満足し得る切削面を得るために、Ryが7.5 \sim 12 μ mを△、Ryが12 μ mを超える場合をXで示す。

【0059】

【表7】

供試材No.	平均結晶粒径	切削主分力	切屑の状態	表面状態
8	25 μ m	118N	◎	○
36	30 μ m	112N	◎	○
39	20 μ m	114N	◎	○
103	800 μ m	161N	X	ハ
107	250 μ m	185N	X	ハ
110	500 μ m	121N	◎	△
113	200 μ m	135N	△	X

【0060】

表7を参照すると、結晶粒が微細化された発明例No.8、36及び39は、比較例No.103、107、110及び113よりも切削性にすぐれている。なお、N

0.36とN0.39は、切削性向上元素を含むため、N0.8よりも、切削主分力が小さくなっている。

〔産業上の利用可能性〕

【0057】

溶融固化時に結晶粒が微細化されている本発明の銅基合金は、例えば、次のような構成部材として好適に使用することができる。

- ・ 鑄造性、導電性、熱伝導性、高機械的性質が要式される一般的機械部 〔
- ・ 高度の導電性、熱伝導性が要求される電気用ターミナル、コネクタ、ロウ付け、溶接を容易に行い得ることが要求される電気部品；
- ・ 鑄造が容易であることが要求される計器部品；
- ・ 機械的性質に優れることが要求される給排水金具、建築用金具、日用品・雑貨品；
- ・ 強度、硬度が高いこと及び耐食性、じん性に優れることが要求される船用プロペラ、シャフト、軸受、弁座、弁棒、締付金具、タラップ、接続金具、ドアノブ、パイプ留具、カム；
- ・ 高度の強度、硬度、耐摩耗性が要求されるバルブ、ステム、ブッシュ、ウォームギヤ、アーム、シリンダー部 〔バルブシート、ステンレス用軸受、ポンプインペラ；
- ・ 耐圧性、耐摩耗性、被削性、鑄造性が要式されるバルブ、ポンプ胴体、羽根車、給水栓、混合水栓、水道用弁、継手、スプリンタラー、コッタ、水道メータ、止水栓、センサ部 〔スタロール型コンプレッサ部品、高圧バルブ、スリーブ圧力容器；
- ・ 硬度及び耐摩耗性に優れることが要求される摺動部 〔油圧シリンダ、シリンダ、歯車、釣り用リール、航空機の留め具；
- ・ 強度、耐食性、耐摩耗性に優れることが要求されるボルト、ナット、配管用コネクター；
- ・ 単純形状の大型鑄物に適し且つ高い強度と耐食性、耐摩耗性に優れることが要式される化学用機械部品、工業用バルブ；
- ・ 接合強度、肉盛、ライニング、オーバーレイ、耐食性、鑄造性が要求される

淡水化装置等の溶接管、給水管、熱交換器用管、熱交換器管板、ガス配管用管、エルボ、海洋構造材、溶接部材、溶接用材；

- ・耐圧性，耐摩耗性，被削性に優れることが要求されるバルブシュウ，袋ナット、ヘッダー給水栓部品；

- ・展延性，耐疲労性，耐食性が要求される摺動片軸受、耐食性，耐海水性が要求される熱交換器，熱交換器用管板，船舶用部品；

- ・被削性，展延性に優れることが要求されるスピンドル等として又はその構成材。

請求の範囲

【請求項 1】

質量%で、Cu : 69 ~ 88%、Si : 2 ~ 5%、Zr : 0.0005 ~ 0.04%、P : 0.01 ~ 0.25% を含有すると共に、 $60 \pm Cu - 3.5 \times Si - 3 \times P \pm 7.1$ を満足し、残部がZn及び不可避の不純物からなり、溶融固化後の平均結晶粒径が100 μ m以下であって、相組織は、 β 相、K相及び γ 相の面積率が合計で80%以上である銅基合金 casting 物。

【請求項 2】

質量%で、Cu : 69 ~ 88%、Si : 2 ~ 5%、Zr : 0.0005 ~ 0.04%、P : 0.01 ~ 0.25% を含有すると共に、Mg : 0.001 ~ 0.2%、B : 0.003 ~ 0.1%、C : 0.0002 ~ 0.01%、Ti : 0.001 ~ 0.2% 及び希土類元素 : 0.01 ~ 0.3% からなる群から選択される少なくとも二種を含有し、Mg 及び B からなる群を[i]、C、Ti 及び希土類元素からなる群を[ii]としたとき、 $60 \pm Cu - 3.5 \times Si - 3 \times P - 0.5 \times [i] + 0.5 \times [ii] \pm 7.1$ を満足し、残部がZn及び不可避の不純物からなり、溶融固化後の平均結晶粒径が100 μ m以下であって、相組織は、 α 相、K相及び γ 相の面積率が合計で80%以上である銅基合金 casting 物。

【請求項 3】

質量%で、Cu : 69 ~ 88%、Si : 2 ~ 5%、Zr : 0.0005 ~ 0.04%、P : 0.01 ~ 0.25% を含有すると共に、Al : 0.02 ~ 1.5%、Mn : 0.2 ~ 4.0% 及び Cr : 0.01 ~ 0.9% からなる群から選択される少なくとも二種をさらに含有し、 $60 \pm Cu - 3.5 \times Si - 3 \times P - 1.8 \times Al + a \times Mn + 0.5 \times Cr \pm 7.1$ (但し、Mnが0.5%以上で、且つ $0.2 \times Si \pm Mn \pm 2.0 \times Si$ のとき $a = 2$ であり、それ以外の場合は $a = 0.5$) を満足し、残部がZn及び不可避の不純物からなり、溶融固化後の平均結晶粒径が100 μ m以下であって、相組織は、 α 相、K相及び γ 相の面積率が合計で80%以上である銅基合金 casting 物。

【請求項 4】

質量%で、Cu : 69 ~ 88%、Si : 2 ~ 5%、Zr : 0.0005 ~ 0.0

4%、P：0.01～0.25%を含有すると共に、Mg：0.001～0.2%、B：0.003～0.1%、C：0.0002～0.01%、Ti：0.001～0.2%及び希土類元素：0.01～0.3%からなる群から選択される少なくとも一種と、Al：0.02～1.5%、Mn：0.2～4.0%及びCr：0.01～0.8%からなる群から選択される少なくとも一種をさらに含有し、Mg及びBからなる群を[i]、C、Ti及び希土類元素からなる群を[ii]としたとき、 $60 \leq \text{Cu} - 3.5 \times \text{Si} - 3 \times \text{P} - 0.5 \times [\text{i}] + 0.5 \times [\text{ii}] - 1.8 \times \text{Al} + a \times \text{Mn} + 0.5 \times \text{Cr} \leq 71$ (但し、Mnが0.5%以上で、且つ $0.2 \times \text{Si} \leq \text{Mn} \leq 2.0 \times \text{Si}$ のときは $a = 2$ であり、それ以外のときは $a = 0.5$)を満足し、残部がZn及び不可避の不純物からなり、熔融固化後の平均結晶粒径が100μm以下であって、相組織は、α相、κ相及びη相の面積率が合計で80%以上である銅基合金鑄物。

【請求項5】

質量%で、Sn：0.1～2.5%、Sb：0.02～0.25%及びAs：0.02～0.25%からなる群から選択される少なくとも一種をさらに含有する請求項1乃至請求項4の何れかに記載の銅基合金鑄物。

【請求項6】

質量%で、Pb：0.004～0.45%、Bi：0.004～0.45%、Se：0.03～0.45%及びTe：0.01～0.45%からなる群から選択される少なくとも一種をさらに含有する請求項1乃至請求項5の何れかに記載の銅基合金鑄物。

【請求項7】

質量比で、 P/Zr が0.8～250、 Si/Zr が80～6000、及び Si/P が12～220である請求項1乃至請求項6の何れかに記載の銅基合金鑄物。

【請求項8】

前記銅基合金鑄物には、デンドライトが晶出しており、該デンドライトは、アームが分断された形態である請求項1乃至請求項7の何れかに記載の銅基合金鑄物。

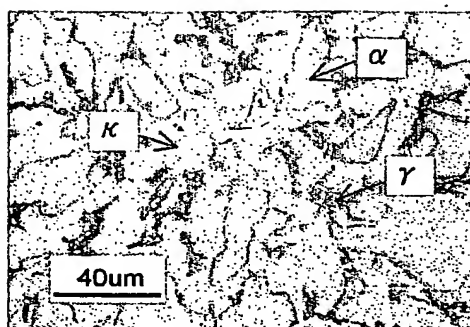
【請求項9】

不純物として含まれるFe及び／又はNiは、質量％で、Fe：0.5％以下、Ni：0.5％以下である請求項1乃至請求項7の何れかに記載の銅基合金鑄物。

【請求項10】

Zrは、0.0010～0.0095％である請求項1乃至請求項7の何れかに記載の銅基合金鑄物。

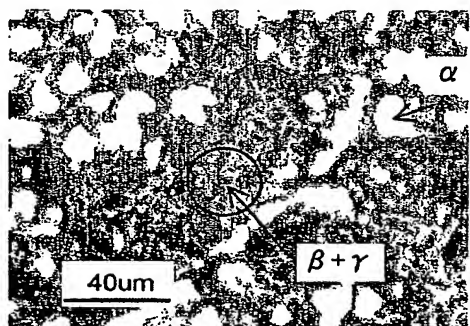
FIG. 1



× 350

No.9

FIG. 2



× 350

No.103

FIG. 3

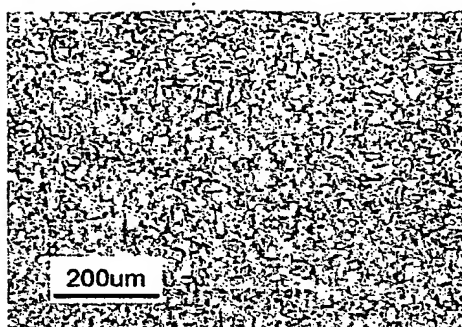
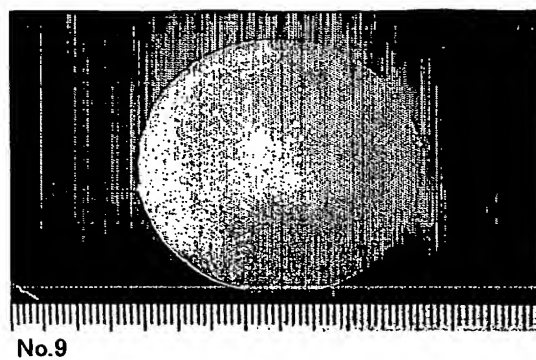
(15 μ m)

FIG. 4

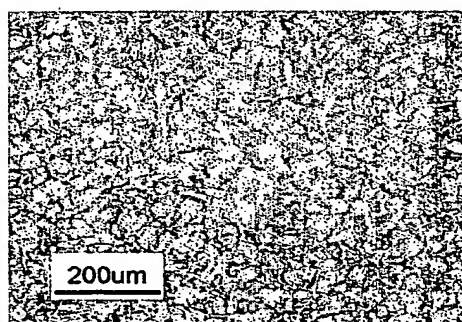
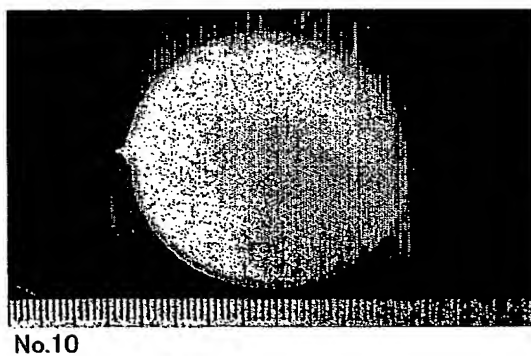
(30 μ m)

FIG. 5

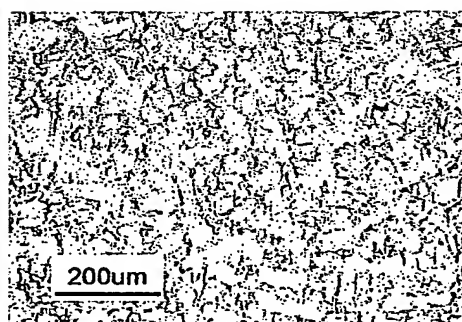
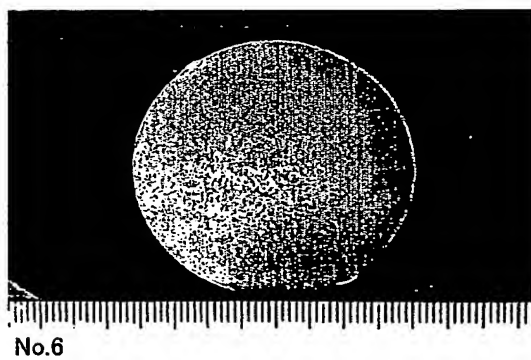
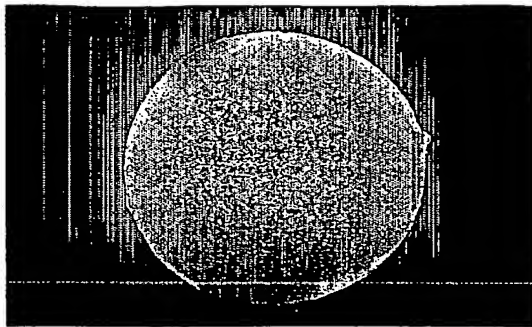
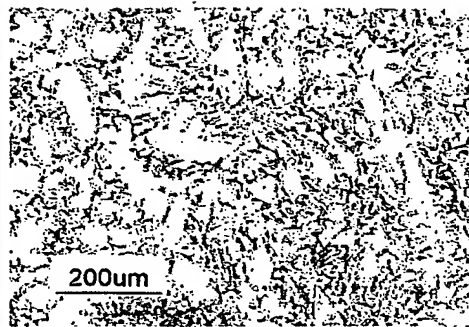
(85 μ m)

FIG. 6

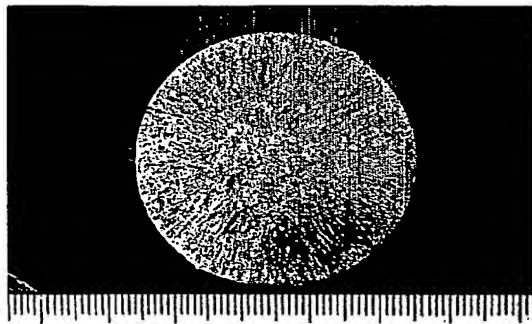


No.112

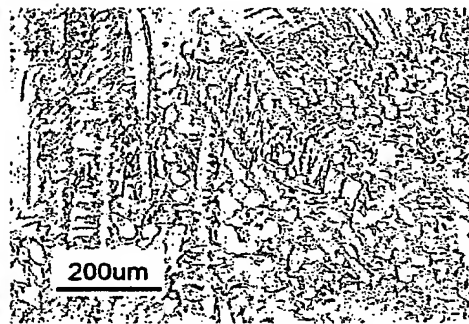


(150 μ m)

FIG. 7

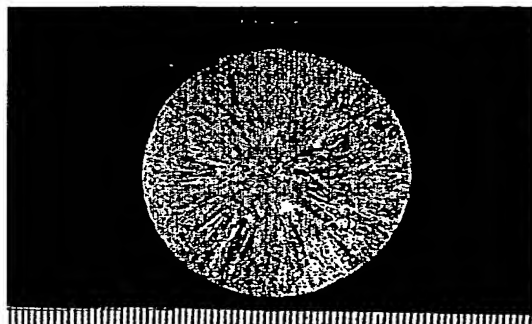


No.110

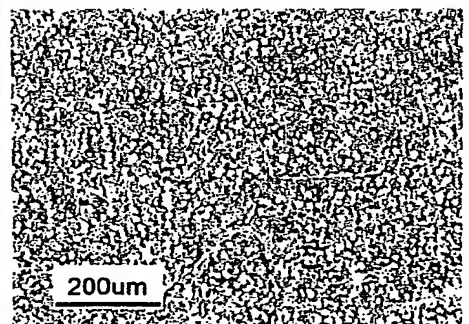


(500 μ m)

FIG. 8



No.103



(800 μ m)

FIG. 9A

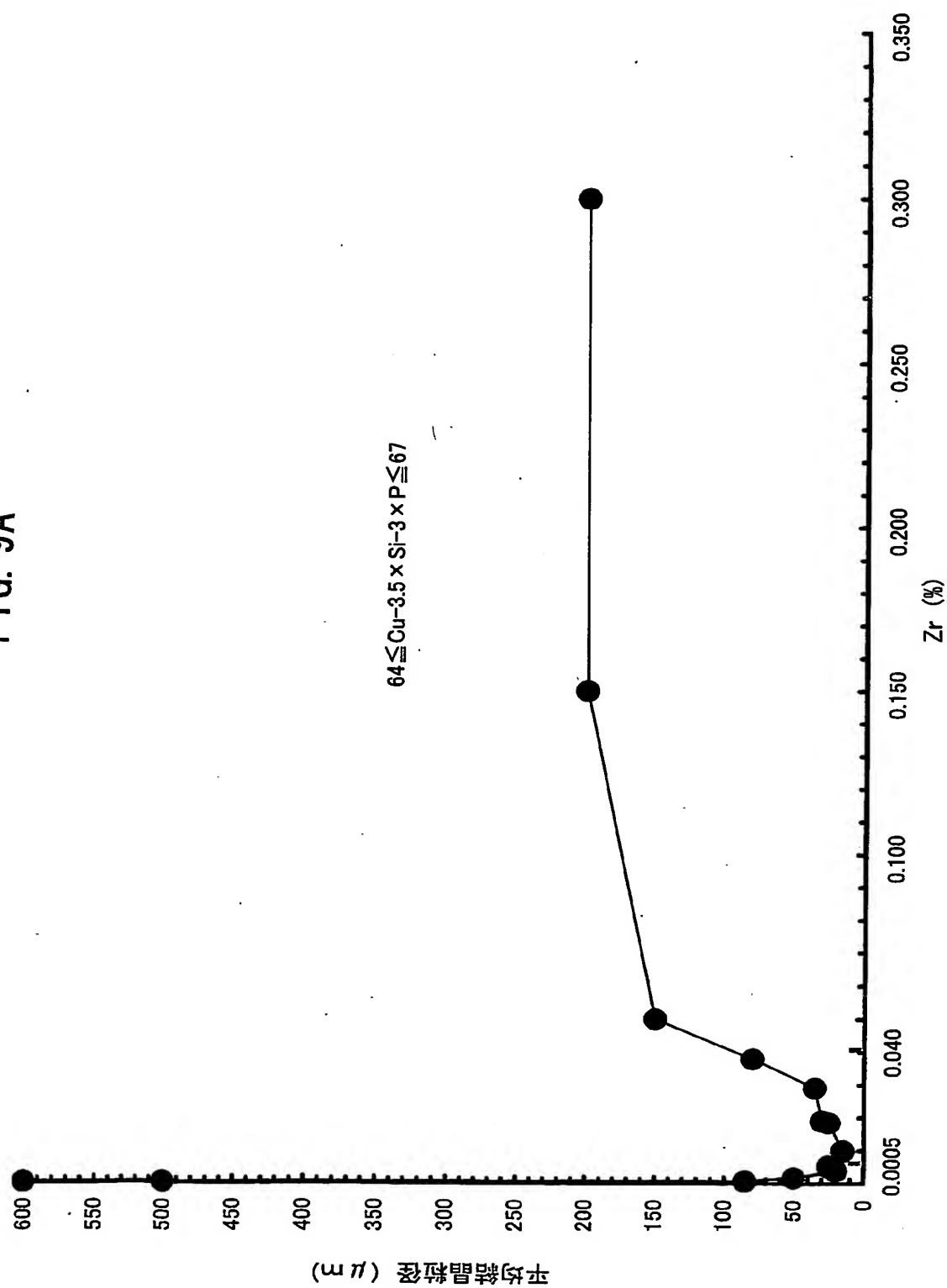


FIG. 9B

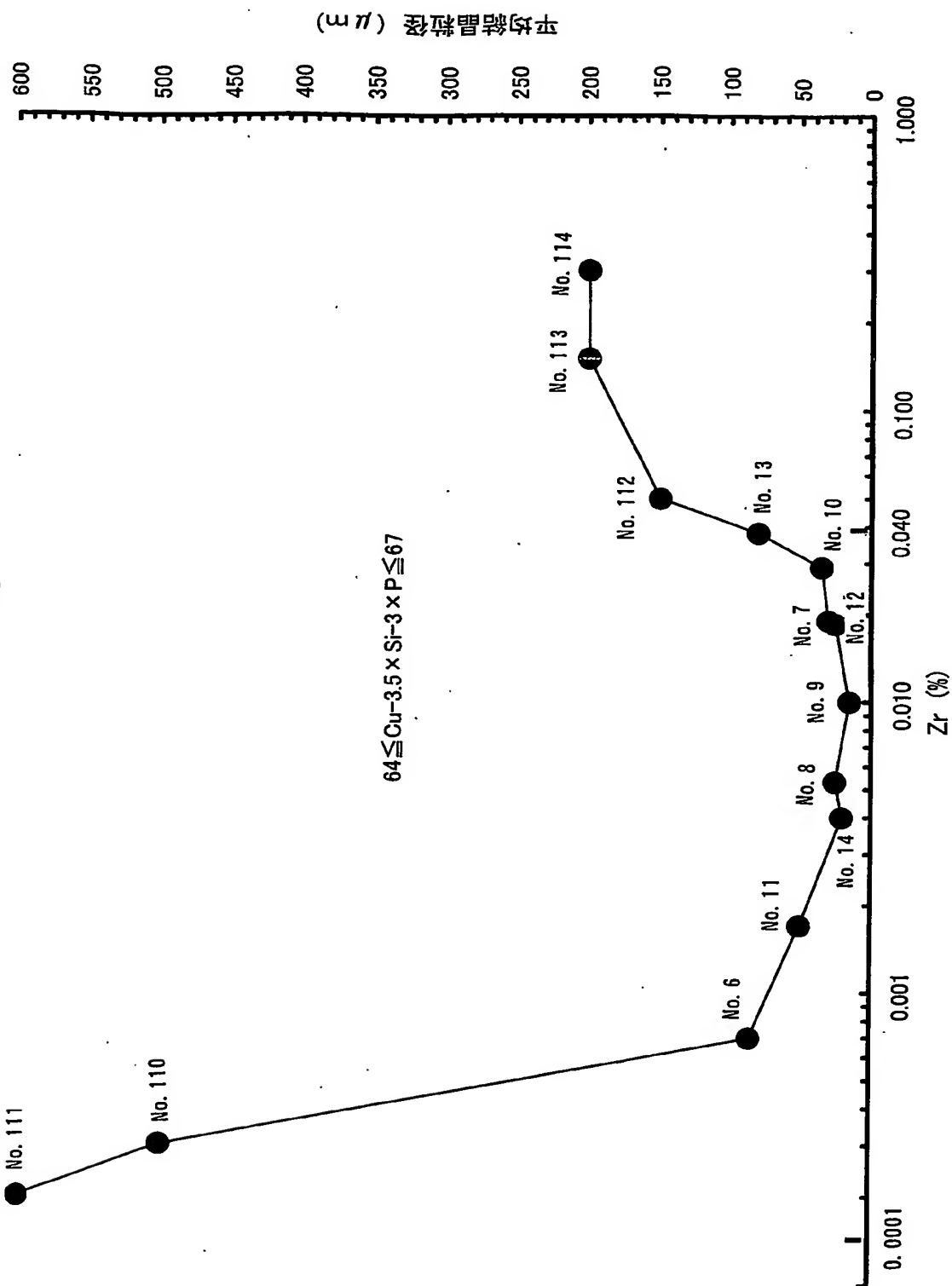
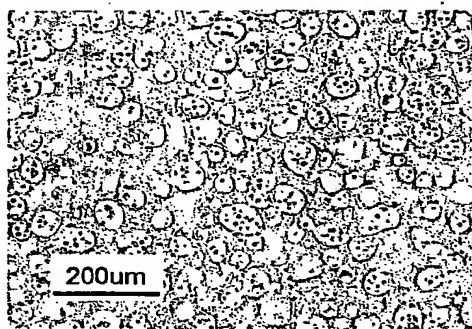


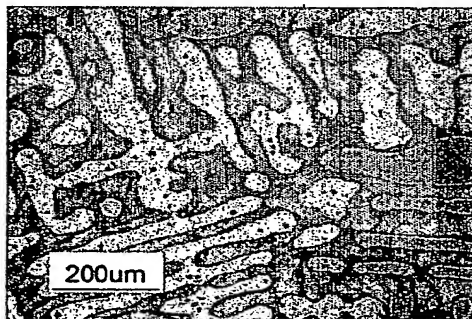
FIG. 10



No.8

(25 μ m)

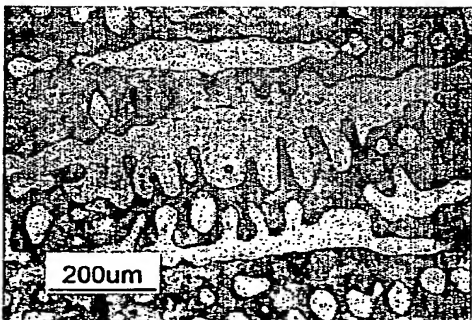
FIG. 11



No.115

(350 μ m)

FIG. 12



No.110

(500 μ m)

FIG. 13A

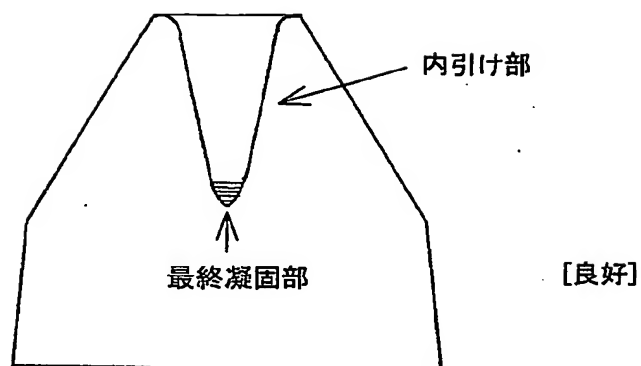


FIG. 13B

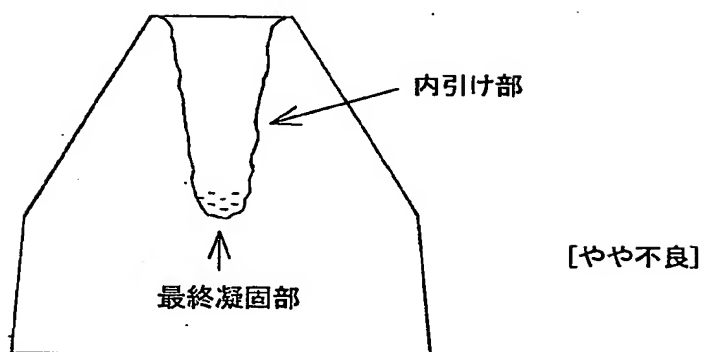


FIG. 13C

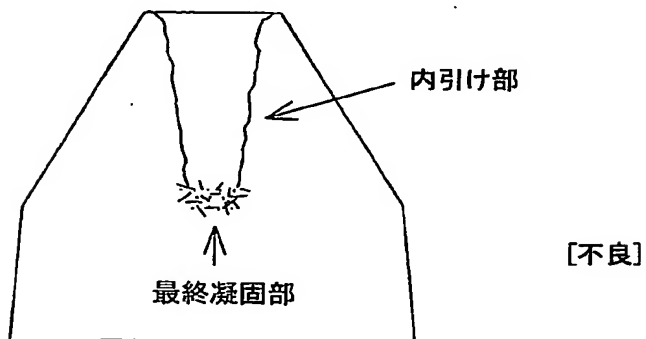


FIG. 14A

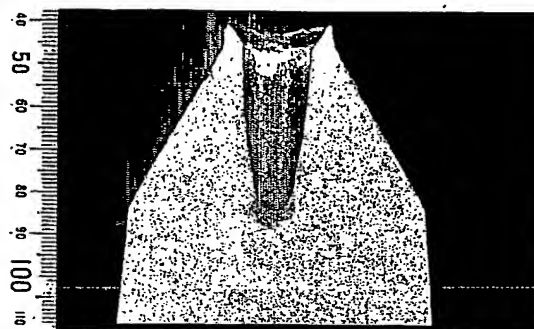
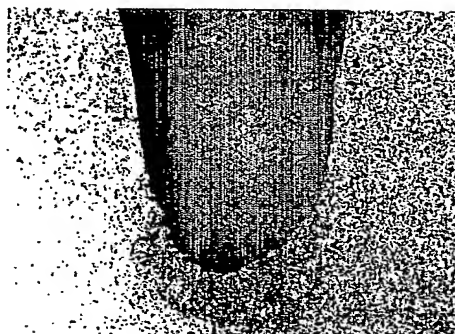
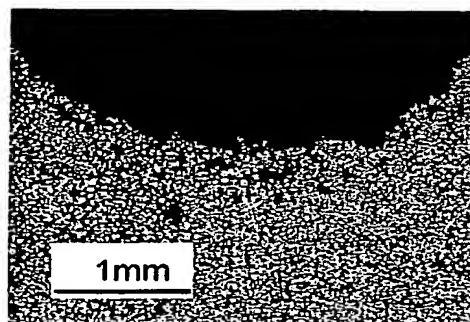


FIG. 14B



× 3.5

FIG. 14C



No.9

FIG. 15A

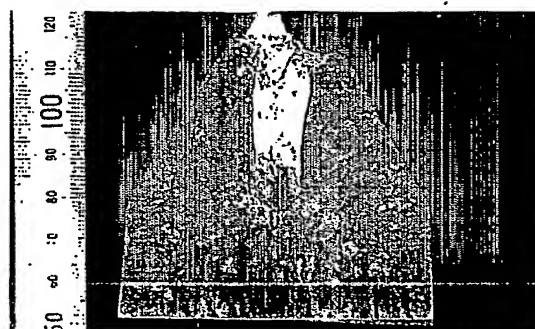
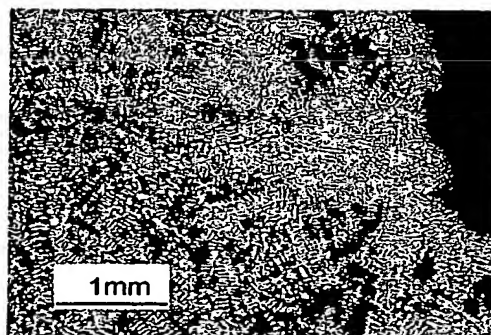


FIG. 15B



×3.5

FIG. 15C



No.109

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. ⁷ C22C9/00 , B22D1/00 , 21/00 , 27/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. ⁷ C22C9/00- 9/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic database consulted during the international search (name of database and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-183056 A (Sambo Copper Alloy Co., Ltd.), 02 July, 2004 (02.07.04), Claims; Par. No. [0016] (Family: none)	1 - 10
A	JP 2002-030364 A (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.), 31 January, 2002 (31.01.02), Claims; Par. Nos. [0009] to [0018] (Family: none)	1 - 10
A	JP 2001-247923 A (Sambo Copper Alloy Co., Ltd.), 14 September, 2001 (14.09.01), Claims; Par. No. [0019] (Family: none)	1 - 10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 July, 2005 (21.07.05)

Date of mailing of the international search report

09 August, 2005 (09.08.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008662

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-170954 A (Japan Energy Corp.), 02 July, 1990 (02.07.90), Claims; Par. No. [0019] (Family: none)	1-10
A	JP 4-224645 A (Japan Energy Corp.), 13 August, 1992 (13.08.92), Claims; Par. No. [0023] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C22C9/00, B22D1/00, 21/00, 27/20																			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) 血LCl. ⁷ C22C9/00-9/10																			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本 国実用新案公報</td> <td>192</td> <td>2-1996</td> <td>年</td> </tr> <tr> <td>日本 国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005</td> <td></td> <td>年</td> </tr> <tr> <td>日本 国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6-2</td> <td>0 0 5</td> <td>年</td> </tr> <tr> <td>日本 国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4-2</td> <td>0 0 5</td> <td>年</td> </tr> </table>				日本 国実用新案公報	192	2-1996	年	日本 国公開実用新案公報	1971-2005		年	日本 国実用新案登録公報	1 9 9 6-2	0 0 5	年	日本 国登録実用新案公報	1 9 9 4-2	0 0 5	年
日本 国実用新案公報	192	2-1996	年																
日本 国公開実用新案公報	1971-2005		年																
日本 国実用新案登録公報	1 9 9 6-2	0 0 5	年																
日本 国登録実用新案公報	1 9 9 4-2	0 0 5	年																
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)																			
C. 関連すると認められる文献																			
引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求の範囲の番号																
A	正 2004-183056 A (三宝伸銅工業株式会社) 2004.07.02, 特許請求 の範囲、[0016] (7 アミリーなし)		1-10																
A	正 2002-030364 A (住友軽金属工業株式会社) 2002.01.31, 特許請 求の範囲、[0009] ~ [0018] (7 アミリーなし)		1-10																
A	JP 2001-247923 A (三宝伸銅工業株式会社) 2001.09.14, 特許請求 の範囲、[0019] (7 アミリーなし)		1-10																
蟬 C欄の続きにも文献が列挙されている。 F パテントファミリーに関する別紙を参照。																			
ホ 引用文献のカテゴリー IA」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの IE」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの IL」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) IO」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 IP」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の目の役に公表された文献 IT」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当議文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの IY」特に関連のある文献であって、当議文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの r&j 同一パテントファミリー文献 																			
国際調査を完了した日 21.07.2005		国際調査報告の発送日 09.8.2005																	
国際調査機関の名称及びあて先 日本 国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 近野 光知 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4K 9260																

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	正 2-170954 A (日本鉱業株式会社) 1990.07.02, 特許請求の範囲、 [0019] {ファミリーなし}	1-10
A	JP 4-224645 A (日本鉱業株式会社) 1992.08.13, 特許請求の範囲、 [0023] {ファミリーなし}	1-10